

Filed: 09/30/04

AJ

10/510012

DT04 Rec'd PCT/PTO 30 SEP 2004

Japan Patent Office

Patent Laying-Open Gazette

Patent Laying-Open No. 63-161063  
Date of Laying-Open: July 4, 1988  
International Class(es): C 09 C 1/40

(4 pages in all)

---

Title of the Invention: Method of Manufacturing Rutile-Coated  
Mica Pigment

Patent Appln. No. 62-312417

Filing Date: December 11, 1987

Priority Claimed: Country: Fed. Rep. of Germany  
Filing Date: December 13, 1986  
Serial No. 3642647.4

Inventor(s): Klaus Ambrosius, August Knapp,  
Helmut Plamper, and Reiner Esselborn

Applicant(s): Merck Patent Gesellschaft Mit  
Beschränkter Haftung

(transliterated, therefore the  
spelling might be incorrect)

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-161063

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月4日

C 09 C 1/40

CMB  
PBB  
101

A-6770-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ルチル付着雲母顔料の製造方法

⑯ 特 願 昭62-312417

⑰ 出 願 昭62(1987)12月11日

優先権主張 ⑱ 1986年12月13日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P 36 42 647.4

㉑ 発 明 者 クラウス・アムブロシ ドイツ連邦共和国D-6100ダルムシュタット、フランクフル  
ウス ルテル、シュトラッセ250

㉒ 発 明 者 アウグスト・ナツプ ドイツ連邦共和国D-6100ダルムシュタット、フランクフル  
ルテル、シュトラッセ250

㉓ 出 願 人 メルク・パテント・ゲ ドイツ連邦共和国D-6100ダルムシュタット、フランクフル  
ゼルシャフト・ミツ ルテル、シュトラッセ250  
ト・ベシユレンクテ  
ル・ハフツング

㉔ 代 理 人 弁理士 南 幸 夫  
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ルチル付着雲母顔料の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 金属酸化物付着雲母薄片を基材とする真珠光沢顔料の製造方法であつて、二酸化チタンをルチル形で付着させるために、水性懸濁液中の雲母薄片上に二酸化チタンと二酸化スズとを金属塩水溶液から沈殿させ、そしてこの顔料を洗浄し、乾燥し、次いで焼成するにあたり、二酸化スズの沈殿を、チタン塩溶液の添加の前に完了させることを特徴とする真珠光沢顔料の製造方法。

(2) スズ塩を、使用される雲母基準で、約0.25～1.0重量%のスズ含有量が得られるような量で使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 水性雲母懸濁液に対し、スズ塩溶液を昇温した温度でゆつくり加え、同時に、塩基を加えることによつて、雲母上に、スズが二酸化

スズまたは二酸化スズ水和物として定量的に沈殿する所に保持することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(4) 二酸化スズを約1.5～2.0の所で沈殿させることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(5) 二酸化チタンを約1.5～2.0の所で沈殿させることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(6) 金属酸化物の沈殿を約50～約100℃の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(7) 前記の顔料を850℃で少なくとも30分間またはこれと均等の条件下に、焼成することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(8) 使用する金属塩がテトラクロライドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

驚くべきことに、本発明の方法はスズの量は、ほんの少量が必要とされるだけであるにもかかわらず、厚い二酸化チタン層の場合でさえも非常に確実な方法で100%のルチル化が得られる。たとえば、スズは約0.25重量%の量でさえも充分である。安全の観点から、一般には約1%より幾分高いスズ含有量が選ばれる。しかしながら、これらの数値は使用される雲母の重量にもとづいており、従つて最終生成物にもとづく数値はその上に沈殿させた二酸化チタンの量に依存して、明白にさらに低い。ルチル化方法に必要な二酸化スズの量が使用される雲母の粒子サイズと実質的に無関係であることもまた驚くべきことである。

二酸化スズを沈殿させるために、雲母懸濁液は適当なpHにする。一般に、適当なpH範囲は約0.5～3、特に約1.0～2.5である。本発明の目的を達成するには、約1.5～2.0の範囲が特に有利であることが見い出された。その後、スズ塩溶液を塩基とともに計量添加する。

形成を達成できることが見い出された。従つて、二酸化スズ沈殿処理と同一範囲内のpH値、すなわち約1.5～2.0のpH値が好適である。

付着処理された雲母顔料は次いで常法に従い仕上げ処理する。すなわち、顔料を分離・採取し、洗浄し、乾燥させ、次いで焼成する。本発明の新規方法において、100%ルチル化が比較的温和な焼成条件下においてさえも得られることが見い出された。たとえば、約850℃におけるほぼ30分間の焼成またはこれと均等の時間/温度組合せの焼成で充分である。このことは、30分間/950℃という時間と温度との組合せによる慣用の従来技術の方法に比較して、本発明の方法が簡単で経済的なものであるという利点をもたらす。

前述したように、本発明による方法を使用すると、厚い二酸化チタン層でさえも、この層内にまたは中間層として、二酸化スズが混在することなく、ルチル形で確実に得られる。以下の例において特に厚い二酸化チタン層を有するた

使用するスズ塩は原則的に、いずれか利用できる二価または四価のスズ塩であることができる。容易に入手できそして安価であることから、 $\text{SnCl}_4$ を使用すると好ましく、5水和物は特に良好な付着物を生成する。懸濁液のpHを付着工程中、実質的に一定に保持する塩基は原則的に自由に選択でき、従つて、たとえばアルカリ金属水酸化物溶液、特に稀水酸化ナトリウム溶液、水酸化アンモニウムまたは気体状 $\text{NH}_3$ が使用でき、あるいは所望により、適当な緩衝系も使用することができる。

二酸化スズの沈殿が終了した後、混合物は一般に数分間攪拌して、スズの全部の沈殿を確実にし、次いで二酸化チタン沈殿操作を開始する。この操作は原則的に、DE特許第2,009,566号に記載の方法で行なう。すなわち、チタン塩、特に $\text{TiCl}_4$ を塩基とともに、雲母懸濁液中に高められた温度で計量添加する。しかしながら、驚くべきことに、この沈殿処理中のpHが実質的に2.0以上ではない場合にのみ、確実なルチル

めに、緑色干渉色を有する顔料が得られる例を説明する。しかしながら、二酸化チタン沈殿操作はいずれか最終の所望の色およびいずれか所望の層厚さで中止することができるので、記述されている方法により、いずれか所望の顔料を調製することができる。

#### 例 1

粒子サイズ10～50  $\mu\text{m}$ の雲母100gの水2L中の懸濁液に、75℃で1時間にわたり、 $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  3gの水溶液60mlおよび濃塩酸10mlを加え、この間に、稀水酸化ナトリウム溶液を同時に加えて、1.8のpHを保持する。

$\text{TiCl}_4$ の約20重量%強度の水溶液を約2ml/分の速度で加え、この間、稀水酸化ナトリウム溶液を添加して、1.6のpHを保持する。緑色干渉色が得られた後に、攪拌をさらに約半時間続け、次いで顔料を分離し、塩を含有しなくなるまで水で洗浄し、乾燥させ、次いで850℃で30分間焼成する。X線構造分析はこの二酸化チタン層が100%ルチル形であることを示す。

本発明は二酸化チタンをルチル形で付着させるために、 $TiO_2$  と  $SnO_2$  とを水性懸濁液中の雲母上に沈殿させ、次いでこの顔料を洗浄し、乾燥させ、次いで焼成することからなる金属酸化物付着雲母薄片を基材とする真珠光沢顔料の製造方法に関する。

ルチル含有雲母顔料の製造方法は、西ドイツ国特許明細書第 2,214,545 号および同第 2,522,572 号により知られ、また米国特許明細書第 4,038,099 号によつても知られている。

DE 特許第 2,522,572 号の方法では、先ず非常に薄い二酸化チタン層を雲母薄片上に沈殿させ、次いで少なくとも一つの  $SnO_2$  層および  $TiO_2$  層を交互に沈殿させる。層を厚くするには、複数の  $SnO_2$  層および  $TiO_2$  層を交互に沈殿させる。これらの  $SnO_2$  層および  $TiO_2$  層はそれぞれ、雲母懸濁液に、 $pH$  を一定に維持するための塩基とともに、ある場合には、スズ塩溶液を酸化剤とともに、または酸化剤を使用することなくゆつくり加え、そしてまたある場合には、チタン塩溶

液が雲母薄片上に沈着する。この処理中に残りのスズはスズ酸化物として、生成したままで二酸化チタン層中に存在する。

この加水分解の方法では、金属酸化物層の厚さが、従つて顔料の干渉色が、添加される金属塩の量によつて、初めから決定される。この付着方法の進行中における補正、特に正確な終了時点の決定は DE 特許第 2,522,572 号の方法と同様に不可能である。

しかしながら、驚くべきことに、DE 特許第 2,214,545 号に記載されているような二酸化スズ沈殿を DE 特許第 2,522,572 号に記載されているような二酸化チタン沈殿と組合せることは不可能であることが見い出された。溶液中に残留するスズ塩が二酸化チタン沈殿に対しそのルチル含有量が 100% 非再現性である質的に非常に劣る顔料しか生成しない程度にまで影響することは明白である。

従つて、本発明の目的は、二酸化チタン付着物をルチル変形させて、雲母小片上に確実に沈

着せしめ、版をゆつくり加えることにより生成される。この方法では、沈殿は金属酸化物が所望の層厚さで存在し、従つて顔料が所望の干渉色を有するようになるまで、非常に単純に継続することができる。常法により洗浄、乾燥および焼成を行なうと、非常に光輝のある顔料が得られる。しかしながら、この方法は、特に比較的厚い層の場合に、非常に複雑な方法であるという欠点を有する。さらに、比較的高い二酸化スズ含有量が要求され、この含有量は一般に、完成された顔料にもとづき約 5~7 重量% の範囲である。DE 特許第 2,214,545 号および米国特許第 4,038,099 号の方法は少量のスズを用いて行なうことができるが、別の重大な欠点を有する。すなわち、この方法では、雲母懸濁液にスズ塩の溶液が加えられ次いで強酸が加えられるとスズの一部が水分含有スズ酸化物として雲母薄片上に沈殿する。その後、強酸チタン溶液を加え、次いで懸濁液を加熱沸とうさせる。加水分解および溶液からの析出の結果として、二酸化チタ

ンを沈着させることができ、工業的に非常に簡単に実施することができ、二酸化チタンのコーティング（付着）をチタン塩および塩基の同時計量添加により行なうことができ、しかもそのスズ含有量を 1 重量% 以下まで抑えることができる方法を見い出すことにある。

ここに、この目的が先ず、雲母の二酸化スズによる均質コーティング（付着）を理想的には溶液中にスズ塩が残留していないような方法で行ない、次いで二酸化チタン層のみを沈殿させることにより達成できることが見い出された。

従つて、本発明は金属酸化物付着雲母薄片を基材とする真珠光沢顔料の新規な製造方法を提供するものであり、この方法は二酸化チタンをルチル形で付着させるために、二酸化チタンとともに二酸化スズを金属塩水溶液から水性懸濁液中の雲母薄片上に沈殿させ、この顔料を次いで洗浄し、乾燥させ、次いで焼成する方法において、二酸化スズの沈殿を、チタン塩溶液の添加前に完了させることを特徴とする方法である。

例 2 ~ 4

られることを示す。

例 1 の操作を繰り返して行う。ただし、二酸化チタン沈殿処理をそれぞれ、 $\text{pH}$  1.8、 $\text{pH}$  2.0 および  $\text{pH}$  2.2 で行なう。X 線構造分析は 100% のルチル化が得られることを示す。

特許出願人 マルク・パテント・ゲゼルシャフト  
ミット・ベシュレンクテル・ハフツング

例 5 ~ 7

例 1 の操作を繰り返して行う。ただし懸濁液の温度を  $90^{\circ}\text{C}$  にし、そして二酸化チタン沈殿処理をそれぞれ、 $\text{pH}$  1.6、 $\text{pH}$  1.8 および  $\text{pH}$  2.0 で行なう。X 線構造分析は 100% のルチル化が得られることを示す。

代理人 弁理士 南 孝 夫

例 1 ~ 7 の顔料は雲母 39.5 重量%、 $\text{TiO}_2$  60.0 重量% および  $\text{SnO}_2$  0.5 重量% に相当する組成を有する。

例 8

例 1 の操作を繰り返して行う。ただしスズ塩の量を  $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  1.5 g に減ずる。この結果として、雲母 39.6 重量%、 $\text{TiO}_2$  60.1 重量% および  $\text{SnO}_2$  0.25 重量% の組成を有する顔料が得られる。X 線構造分析は 100% のルチル化が得

## 第1頁の続き

⑦発明者	ヘルムート・ブランベル	ドイツ連邦共和国 D - 6100 ダルムシュタット、フランクフルテル、シュトラッセ 250
⑧発明者	ヘルムート・エツセルボルン	ドイツ連邦共和国 D - 6100 ダルムシュタット、フランクフルテル、シュトラッセ 250

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**